

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11345599 A**(43) Date of publication of application: **14 . 12 . 99**

(51) Int. Cl. **H01M 2/06**
H01G 9/10
H01G 9/016
H01M 2/02
H01M 10/40

(21) Application number: **10165864**(22) Date of filing: **01 . 06 . 98**(71) Applicant: **TDK CORP**

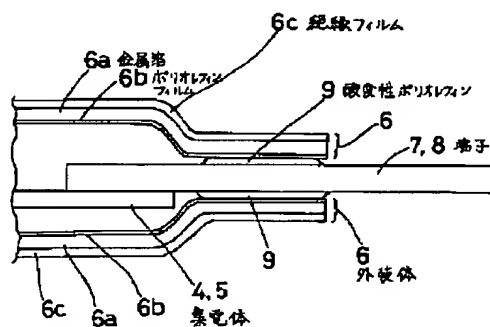
(72) Inventor: **SUZUKI TAKERU**
MARUYAMA SATORU
IJIMA TAKESHI
NAOI KATSUO

(54) **SHEET TYPE ELECTROCHEMICAL ELEMENT**
AND ITS MANUFACTURE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the strength at which the external connection terminals of a sheet type electrochemical element such as a lithium ion battery are secured to a sheath.

SOLUTION: This electrochemical element includes a structure whereby an electrode-electrolyte structure having electrodes placed on both sides of a polymer solid electrolyte is sealed in a sheath 6, and the inner surface of the sheath 6 is formed of a polyolefin film 6b. Each side of each external connection terminal 7, 8 connected to the electrodes has an acid-denatured polyolefin 9 applied to its portion sealed by the sheath, and the sealed portion is heat sealed.



COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-345599

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 M 2/06		H 0 1 M 2/06	K
H 0 1 G 9/10		2/02	K
9/016		10/40	Z
H 0 1 M 2/02		H 0 1 G 9/00	3 0 1 E
10/40			3 0 1 F
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-165864

(22) 出願日 平成10年(1998)6月1日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋一丁目13番1号

(72) 発明者 鈴木 長

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー
ディーケイ株式会社内

(72) 発明者 丸山 哲

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー
ディーケイ株式会社内

(72) 発明者 飯島 剛

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー
ディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 村井 隆

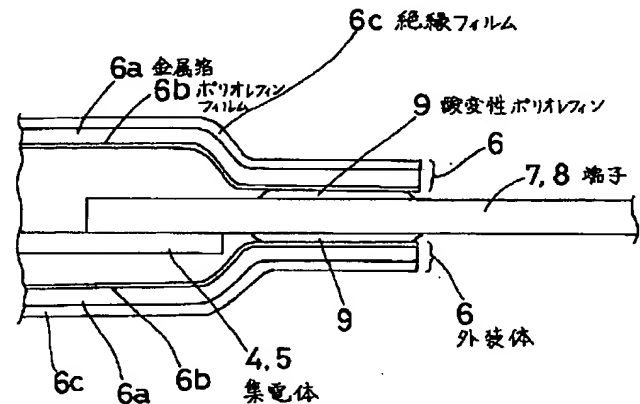
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シート型電気化学素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン電池等のシート型電気化学素子における外部接続用端子の外装体に対する固着強度の向上を図る。

【解決手段】 高分子固体電解質の両側に電極を配した電極・電解質構造体を外装体6内に密封する構造を具備し、前記外装体6の内面をポリオレフィンフィルム6bとし、前記電極に接続している外部接続用端子7、8の両面の前記外装体による封止部分に酸変性ポリオレフィン9を塗布し、当該封止部分をヒートシールしている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子固体電解質の両側に電極を配した電極・電解質構造体を外装体内に密封してなるシート型電気化学素子において、

前記外装体の内面がポリオレフィンであり、前記電極に接続している外部接続用端子の両面の前記外装体による封止部分に酸変性ポリオレフィンが塗布されていることを特徴とするシート型電気化学素子。

【請求項 2】 前記外部接続用端子の両面の前記外装体による封止部分に貫通孔が形成されており、当該部分において前記外装体内面と当該外部接続用端子とを熱融着してなる請求項 1 記載のシート型電気化学素子。

【請求項 3】 高分子固体電解質の両側に電極を配した電極・電解質構造体の前記電極に外部接続用端子を接続し、該外部接続用端子の両面の外装体による封止部分に酸変性ポリオレフィンを塗布しておき、前記電極・電解質構造体を、内面がポリオレフィンの外装体内に封入するとともに、前記外装体内面と前記外部接続用端子とを熱融着したことを特徴とするシート型電気化学素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シート型電池、電気 2 重層キャパシタ等のシート型電気化学素子及びその製造方法に係り、とくに外部接続用端子及びその周辺部分の構成を工夫したシート型電気化学素子及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウムイオン 2 次電池と称される負極活性物質に炭素材料、酸化すず、酸化ケイ素等を用いた 2 次電池が各種エレクトロニクス製品、電気自動車に使用又は使用が検討されている。これらのリチウムイオン 2 次電池は、液体の溶媒に電解質塩を溶解させたいわゆる電解液を用いている。電解液を用いた電池は、内部抵抗が低いという長所があるが、反面、液漏れがしやすい、発火する危険性があるという問題点がある。このような問題点に対し、例えば、高分子、電解質塩及び溶媒からなるゲル状の高分子固体電解質が近年脚光を浴びている。このようなゲル状の高分子固体電解質は、導電率が液体のそれに近く $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度の値を示すものもある。

【0003】高分子固体電解質を用いた電池は、液体の電解質を用いていないため液漏れがしにくい。従って、液体の電解液を用いた従来の電池のように金属製容器とその間にある高分子製のパッキンで機械的にかしめる必要はない。高分子固体電解質電池は高分子フィルムと金属箔とからなるラミネートフィルムを外装（容器）とする程度で液漏れは防止できる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、外装と

してのラミネートフィルムを形成している高分子の種類によっては、電池の電極に接続した外部接続用端子とラミネートフィルムとの密着性が不十分で外部接続用端子の固定が十分でなかった。

【0005】なお、高分子固体電解質を用いた電気 2 重層キャパシタ等においてもラミネートフィルムを外装として用いることができるが、同様の問題が発生する。

【0006】上記の欠点を改良するために、本発明者らは、種々の高分子を検討した結果、この種の高分子固体電解質を用いた電池、電気 2 重層キャパシタ等のシート型電気化学素子の外装体として用いることができるラミネートフィルムの内面がポリオレフィンであり、酸変性ポリオレフィンが塗布されている外部接続用端子を用いたシート型電気化学素子が、ラミネートフィルムと外部接続用端子との密着性に優れるため外部接続用端子の固定強度が十分大きいことを見いだした。

【0007】なお、特開平 8 - 2 8 7 8 8 9 号では、外装体として、ラミネートフィルムの他、2 層の樹脂フィルムを用いるものが提案されているが、外部接続用端子の固着強度を改善するものではない。

【0008】本発明は、上記の点に鑑み、外部接続用端子の外装体に対する固着強度の向上を図ったシート型電気化学素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】本発明のその他の目的や新規な特徴は後述の実施の形態において明らかにする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のシート型電気化学素子は、高分子固体電解質の両側に電極を配した電極・電解質構造体を外装体内に封止した構成において、前記外装体の内面がポリオレフィンであり、前記電極に接続している外部接続用端子の両面の前記外装体による封止部分に酸変性ポリオレフィンが塗布されていることを特徴している。

【0011】前記シート型電気化学素子において、前記外部接続用端子の両面の前記外装体による封止部分に貫通孔が形成されており、当該部分において前記外装体内面と当該外部接続用端子とを熱融着する構成としてもよい。

【0012】本発明のシート型電気化学素子の製造方法は、高分子固体電解質の両側に電極を配した電極・電解質構造体の前記電極に外部接続用端子を接続し、該外部接続用端子の両面の外装体による封止部分に酸変性ポリオレフィンを塗布しておき、前記電極・電解質構造体を、内面がポリオレフィンの外装体内に封入するとともに、前記外装体内面と前記外部接続用端子とを熱融着したことを特徴としている。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るシート型電気化学素子及びその製造方法の実施の形態を図面に従って

説明する。

【0014】図1乃至図4で本発明の実施の形態を説明する。図1は電気化学素子としてのシート型リチウムイオン2次電池の要部拡大断面図、図2はシート型リチウムイオン2次電池の全体構成の正断面図であり、A部を拡大したものが図1である。図3は同平面図、図4は集電体の平面図である。これらの図において、1は正極、2は負極、3は正、負極間に介在する高分子固体電解質のセパレータであり、正極1にはアルミニウム製集電体4が、負極2には銅製集電体5がそれぞれ積層一体化されて、電池素体10（電極・電解質構造体）を構成している。図4に示すように集電体4、5は外部接続用端子7、8を接続するために舌片部4a、5aを持ち、ここに外部接続用端子7、8がそれぞれ溶接されている。集電体4とこれに溶接される外部接続用端子7とが同じ金属材料（又は溶接しやすい材質）で、同様に集電体5と外部接続用端子8とが同じ金属材料（又は溶接しやすい材質）であることが好ましい。

【0015】外装体（密封容器）6は、アルミニウム箔等の金属箔6aとこの内側のポリオレフィン（ポリプロピレン等）フィルム6bと金属箔外側のポリアミド、ポリエステル等の絶縁フィルム6cとのラミネート袋であり、内面がポリオレフィンフィルム6bとなっている。また、前記外部接続用端子7、8の両面の外装体6による封止部分に酸変性ポリオレフィン（酸変性ポリプロピレン等）9が塗布されている。そして、外部接続用端子7、8が溶接された前記電池素体10は、ポリオレフィンを内面としたラミネート袋の外装体6内に収納され、外部接続用端子7、8の先端部を外部に導出した状態として外装体6の開口部（図3の斜線部）を加熱、加圧することで封止される（熱融着される）。

【0016】前記酸変性ポリオレフィンの一種である酸変性ポリプロピレンは三井化学（株）より商品名「ユニストール（液状ポリオレフィン系接着剤）」として販売されている。酸変性ポリオレフィンは分子中にカルボキシル基があるため、金属（アルミニウム、銅、鉄、ステンレス等）、ポリオレフィン等に対し密着性が良い。また、耐熱性も優れている。前記外部接続用端子7、8への酸変性ポリオレフィン9の塗布は、酸変性ポリオレフィンをトルエン等に分散させたディスパージョンを当該端子の必要部分（外装体による封止部分）にスプレー等で吹き付ければよい。

【0017】この実施の形態によれば、外装体6の内面がポリオレフィンでありかつこのポリオレフィンと外部接続用端子7、8との間に酸変性ポリオレフィン9を配置したことで、これが外装体6と端子7、8への密着性に優れるため端子7、8の固定を十分実用に耐える強度とすることができ、引っ張り強度の向上を図ることができる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例をシート型リチウムイオン2次電池を構成した場合で詳細に説明する。

【0019】〔実施例1〕酸変性ポリオレフィンの一種である酸変性ポリプロピレンとして、三井化学（株）

「ユニストールR-200」を用いた。ユニストールR-200は酸変性ポリプロピレン微粒子をトルエンに分散させたディスパージョンである。ユニストールR-200を幅約4mm、長さ約40mm、厚み0.1mmのアルミニウム箔及びニッケル箔に、スプレーで塗布した。塗布後に200℃の乾燥庫に10分間入れ密着させた。これらの箔が外部接続用端子7、8となる。

【0020】電極は、正極1が活物質 LiCoO_2 、導電助剤カーボンブラック（HS-100、電気化学工業製）、結着剤PVDF（ポリふっ化ビニリデン）からなるものをドクターブレード法で作成した。負極2は、活物質メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、導電助剤HS-100、結着剤PVDFからなるものをドクターブレード法で作成した。セパレータ3は、PVDF、 SiO_2 からなるものをドクターブレード法で作成した。正極、負極は、横31mm、縦41mmの長方形に切断した。セパレータは横33mm、縦43mmの長方形に切断した。集電体4、5（エチレンアクリル酸共重合体とカーボンブラックの組成物が、アルミニウム製及び銅製のエクスパンドメタルに塗布されている）は、図4の如き横29mm、縦39mmの長方形でさらに端子接続部分を幅7mm、長さ8mmの舌片状に残して切断した。

【0021】電池素体10の作成は次のように行った。まず正極1とセパレータ3を積層し熱プレスでラミネートした。ラミネート条件は130℃で、圧力3kg/cm²で2分間加圧した。これに負極を積層し同様にラミネートした。これの正極にアルミニウム製集電体4を積層し同様にラミネートした。負極2には銅製集電体5を同様にラミネートした。

【0022】この電池素体10のアルミニウム製集電体4にはアルミニウム製端子7、銅製集電体5にはニッケル製端子8を抵抗溶接した。これをEC（エチレンカーボネート）とDMC（ジメチルカーボネート）の体積比1：2の混合溶媒に LiPF_6 を1M溶解させた電解液330ml中に1時間浸漬した。電解液から電池素体を取り出したあと電極表面に付着している電解液を拭き取った。この電池素体は電解液を吸収しゲル状態となった。この電池素体を内面ポリプロピレンである外装体6（アルミニウム箔とポリプロピレンフィルム及びポリエチレンテレフタレートとのラミネート袋）に挿入し、開口部をヒートシール（熱融着）し、シート型リチウムイオン2次電池を作製した。酸変性ポリオレフィン9として酸変性ポリプロピレンを外装体6の外部接続用端子7、8に塗布した端子を用いた実施例1の電池は、以下の表1に示すように外部接続用端子7、8の引っ張り強度が優れている。

【0023】

表 1		
サンプル	端子	引っ張り強度 (kgf)
実施例 1	アルミニウム	3. 1
〃	〃	3. 2
〃	〃	3. 0
〃	ニッケル	13. 0
〃	〃	11. 5
〃	〃	10. 2
実施例 2	アルミニウム	3. 5
〃	〃	4. 0
〃	〃	4. 5
〃	ニッケル	14. 0
〃	〃	14. 5
〃	〃	15. 0
比較例 1	アルミニウム	1. 3
〃	〃	1. 7
〃	〃	1. 0
〃	ニッケル	1. 4
〃	〃	2. 3
〃	〃	1. 7

【0024】〔実施例 2〕図 6 のように外装体による封止部分に小さな貫通孔 11 を多数設けた外部接続用端子 7, 8 を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシート型リチウムイオン 2 次電池を作製した。その断面図を図 5 に示し、実施例 1 と同一又は相当部分に同一符号を付した。実施例 2 の電池は、前記表 1 のように引っ張り強度が優れていた。この理由は、外装体 6 と外部接続用端子 7, 8 とを熱融着したときに、貫通孔 11 に外装体内面のポリプロピレンがくい込むからであると考えられる。

【0025】〔比較例 1〕酸変性ポリオレフィンを塗布しない外部接続用端子を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてシート型リチウムイオン 2 次電池を作製した。前記表 1 に示すように比較例 1 の電池は実施例 1 に比べ引っ張り強度が劣っている。

【0026】なお、上記実施の形態及び実施例では、電極・電解質構造体として電池を構成した場合を例示したが、電気 2 重層キャパシタ等のシート型電気化学素子の場合にも本発明は適用できる。電気 2 重層キャパシタでは、正極、負極の代わりに活物質として活性炭等を用いた分極性電極を用いればよい。

【0027】また、酸変性ポリオレフィンとは、三井化学（株）の商品名「ユニストール」の他に、中央理化工業（株）より商品名「アクアテックス」、住友精化（株）より商品名「セポルジョン」「ザイクセン」「CSM ラテックス」で液状ポリオレフィン系接着剤として販売されているものがあり、これらの使用も可能である。

【0028】以上本発明の実施の形態について説明してきたが、本発明はこれに限定されることなく請求項の記載の範囲内において各種の変形、変更が可能なことは当 * 50

* 業者には自明であろう。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、外装体の内面がポリオレフィンでありかつこのポリオレフィンと外部接続用端子との間に酸変性ポリオレフィンが介在するように外部接続用端子に酸変性ポリオレフィンを塗布したことで、外装体と外部接続用端子との密着性を改善し、外部接続用端子の固着強度の向上を図ることができ、外部接続用端子の固定が十分実用に耐える強度となる。

【0030】また、前記外部接続用端子の一部に貫通孔を設けておき、該貫通孔の部分で外装体と外部接続用端子とを熱融着する構成とすれば、貫通孔に外装体内面のポリオレフィンがくい込みさらに外部接続用端子の固着強度が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施の形態（実施例 1）であってシート型リチウムイオン 2 次電池を構成した場合を示す要部拡大断面図である。

【図 2】実施の形態（実施例 1）の全体構成を示す正断面図である。

【図 3】同平面図である。

【図 4】実施の形態（実施例 1）で用いる集電体を示す平面図である。

【図 5】本発明の実施例 2 の要部拡大断面図である。

【図 6】実施例 2 で用いる外部接続用端子の平面図である。

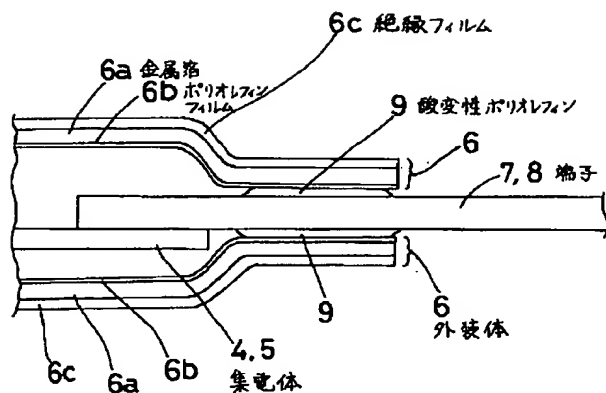
【符号の説明】

1 正極

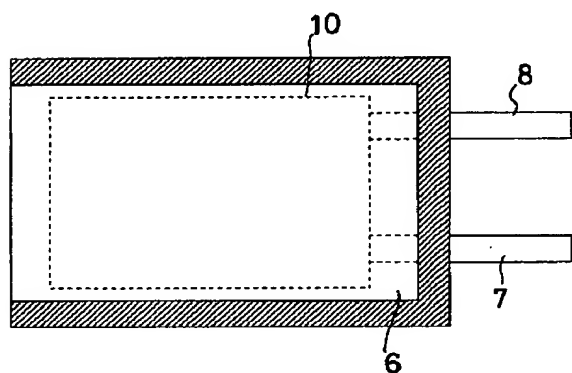
- 2 負極
3 セパレータ
4, 5 集電体
6 外装体

- * 7, 8 外部接続用端子
9 酸変性ポリオレフィン
10 電池素体
11 貫通孔

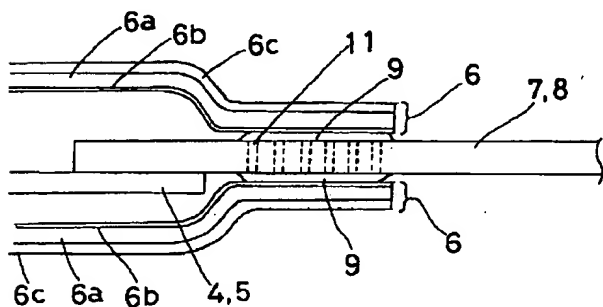
【図 1】



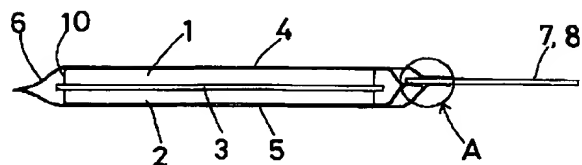
【図 3】



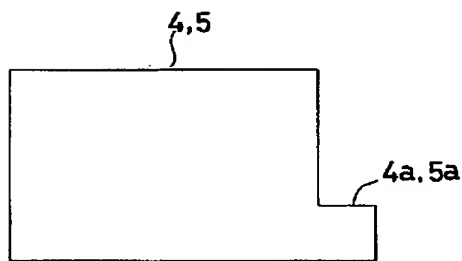
【図 5】



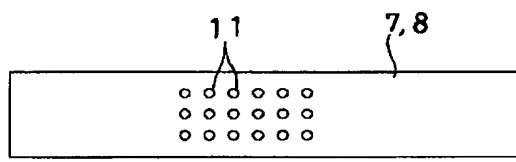
【図 2】



【図 4】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 直井 克夫
東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー
ディーケイ株式会社内